

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 61-253383

(43)Date of publication of application : 11.11.1986

---

(51)Int.Cl. C23C 28/00  
C23C 18/32  
C23C 22/00  
C25D 11/34

---

(21)Application number : 60-094797

(71)Applicant : TOKAI RIKI CO LTD

(22)Date of filing : 02.05.1985

(72)Inventor : YAMADA TOSHIO  
MASUI KANJI  
MARUNO SHIGEO  
NAKAMURA HIROYUKI  
KAI YUKIHIRO  
KAMIO KEIJI

---

(54) FORMATION OF BLACK FILM

## (57)Abstract:

PURPOSE: To form a black film having superior corrosion, wear and weather resistances independently of the kind of a base material used by forming an Ni or Co film contg. a specified amount of P on the base material with an electroless plating soln. contg. an oxidation catalyst and by subjecting the surface of the base material to oxidation treatment.

CONSTITUTION: A base material is immersed in an electroless plating soln. contg. an oxidation catalyst such as S to form an Ni or Co film contg.  $\leq 7\%$ , especially 1W5% P on the surface of the base material. The surface of the base material is then subjected to oxidation treatment by immersion in a soln. contg. 100ml/l hydrochloric acid or by other method.

---

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭61-253383

⑤ Int. Cl.<sup>4</sup>

C 23 C 28/00  
18/32  
22/00  
C 25 D 11/34

識別記号

庁内整理番号

B-7141-4K  
7011-4K  
8520-4K  
7141-4K

④ 公開 昭和61年(1986)11月11日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全4頁)

⑭ 発明の名称 黒色被膜形成方法

⑰ 特 願 昭60-94797

⑱ 出 願 昭60(1985)5月2日

⑲ 発 明 者 山 田 敏 夫 名古屋市名東区天白町大字植田字梅森坂4-82

⑲ 発 明 者 増 井 寛 二 岡崎市明大寺町下奈良井27の2

⑲ 発 明 者 丸 野 重 雄 可児市桜ヶ丘4丁目134

⑲ 発 明 者 中 村 弘 之 名古屋市千種区末盛通1丁目18 寛王ハイツ405

⑲ 発 明 者 開 幸 裕 蒲郡市形原町南淀尻3

⑲ 発 明 者 神 尾 桂 治 名古屋市昭和区荒田町3丁目27

⑲ 出 願 人 株式会社東海理化電機 愛知県丹羽郡大口町大字豊田字野田1番地  
製作所

⑲ 代 理 人 弁理士 佐 藤 強

明 細 書

1 発 明 の 名 称 黒色被膜形成方法

2 特 許 請 求 の 範 囲

1. 酸化触媒を含有せる無電解メッキ液により母材に7%以下のリンを含むニッケル膜又はコバルト膜を形成し、この後、母材表面を酸化処理することを特徴とする黒色被膜形成方法。

2. 酸化触媒はイオウであることを特徴とする特許請求の範囲第1項に記載の黒色被膜形成方法。

3 発 明 の 詳 細 な 説 明

〔産業上の利用分野〕

本発明は金属又はプラスチック等の母材表面に黒色被膜を形成する黒色被膜形成方法に関する。

〔従来技術〕

この種の被膜形成方法としては、従来、塗装の他、電気メッキ法による黒色クロメート、黒色クロム、黒色ニッケル膜の形成等があった。ところが、塗装によるものでは耐摩耗性が悪いため傷がつき易く、また電気メッキ法による黒色クロメー

ト被膜は耐蝕性が悪く塩水等により白色のさびが発生し易く、更には黒色クロムや黒色ニッケル被膜も耐蝕性及び耐摩耗性において不十分であるという欠点がある。また、母材を陽極酸化法により多孔質化した後黒色塗料を浸透させる方法もあるが、これでは母材がアルミニウムやマグネシウム等に限られる上、耐蝕性に劣るという問題がある。

〔発明の目的〕

本発明の目的は、母材の種類を問わず、優れた耐蝕性、耐摩耗性及び耐蝕性等の特性を有する黒色被膜を形成することができる黒色被膜形成方法を提供するにある。

〔発明の要約〕

本発明は、酸化触媒を含有せる無電解メッキ液により母材に7%以下のリンを含むニッケル膜又はコバルト膜を形成し、この後、母材表面を酸化処理するようにしたところに特徴を有するものである。

即ち、還元剤として次亜リン酸塩や亜リン酸等を用いた無電解メッキ液により母材表面に例えば

ニッケルの無電解メッキを施すと、母材表面にNi-P合金膜が形成されることが知られており、そのリン濃度は一般に液成分やメッキ条件を適宜選定することにより従来8~12%に調整されていた。ところが、本発明者はこのNi-P合金膜に関する種々の研究の結果、無電解メッキにより形成したリンを含むニッケル膜にあっては、リン濃度が7%以上の場合はNi-P合金が非晶質構造となって安定化し、7%以下の場合には過飽和固溶体を形成するために黒色化を伴う酸化反応が生じ易くなることを見出した。本発明は、斯かる知見に基き完成されたものであって、無電解メッキ液中に予め酸化触媒を含有せしめておいて母材に7%以下(最も好ましくは1~5%)のリン濃度のニッケル膜又はコバルト膜を形成すると共に、この後、酸化処理によりニッケル膜又はコバルト膜表面を酸化することにより、ニッケル膜又はコバルト膜の表面を安定化すると同時にこれを黒色化するようにしたものである。

#### 〔実施例〕

間浸漬することにより行なう。このようにしてニッケル膜を母材表面に形成した後に、母材を酸化処理する。酸化処理は、例えば塩酸100ml/lの溶液中に母材を浸漬する化学的酸化法、或は所定の液中で陽極酸化させる陽極酸化法により行なう。これにより、第2図に示すように、母材1の表面にNi-Pの過飽和固溶体として形成されていたニッケル膜2表面が酸化してニッケルのリン酸塩被膜3が形成され、表面が安定化すると同時に、黒色化される。この後、水洗・乾燥すれば全工程が完了する。

上記実施例によれば、母材1の表面に形成された黒色のリン酸塩被膜3は極めて安定であるから、耐蝕性、耐候性及び耐摩耗性等の諸特性に優れ、特に耐摩耗性はピッカース硬度でHV500以上の値を得ることができる。しかも、無電解メッキの後に酸化処理を行なうという極めて簡単な工程で黒色被膜を形成できるから、設備費が安価に済むと共に、大量生産が可能で、総じてコストダウンを図ることができる。このようにして形成した

以下本発明を母材を鉄系とした場合に適用される第1実施例につき第1図及び第2図を参照して説明する。

まず、母材をオルソ珪酸ナトリウム( $2\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$ )の30g/l液により例えば50~70℃で脱脂処理する。この後、HClの500ml/l液により酸洗し、次いで無電解メッキ液により母材表面にリン濃度が7%以下(最も好ましくは1~5%)のニッケル膜を形成する。無電解メッキ液は、硝酸ニッケル30g/l、酒石酸ナトリウム30g/l及び還元剤としての次亜リン酸ナトリウム15g/lを主成分とし、その他PH調整剤、緩衝剤、光沢剤等の補助成分を有する。ここで、本実施例では、酸化処理をより迅速たらしめるため各種の光沢剤の中から特にイオウを含んだサッカリン( $\text{C}_7\text{H}_5\text{NO}_3\text{S}$ )又はそのナトリウム塩等の誘導体を選定することにより、無電解メッキ液中に酸化触媒として作用するイオウを含有させている。この無電解メッキは、例えば液温度90℃の下で母材を液中に約15分

黒色被膜は、その優れた耐蝕性、耐候性及び耐摩耗性等の諸特性を生かして、金属表面の防食を兼ねた装飾処理(例えば車両のシリンダキーの装飾処理)或は太陽熱利用機器の熱吸収面の表面処理、更には遠赤外線ヒーターの輻射面形成処理等に広く適用することができるものである。

第3図は母材を銅系とした場合に適用される第2実施例を示す工程流れ図で、前記第1実施例との相違は、酸洗と無電解メッキとの間に活性化処理を行なうようにした点にある。この活性化処理は、二塩化鉛( $\text{PbCl}_2$ )3g/l、二塩化スズ( $\text{SnCl}_2$ )30g/l及び塩酸100~200ml/lからなる液の中に母材を浸漬することにより行われる。

第4図は母材をアルミニウム又はマグネシウム系とした場合に適用される第3実施例の工程流れ図を示す。前記第1実施例との相違は、無電解メッキを行なう前に、第1実施例と同様の脱脂処理後、炭酸ナトリウム25g/l、第3リン酸ナトリウム25g/lの溶液中に60~80℃で母材

を浸漬しながらの電解脱脂と、硝酸500ml/l溶液による酸洗と、塩化亜鉛0.5g/l、シアン化ナトリウム0.5g/l及び水酸化ナトリウム10g/lの溶液中に母材を浸漬することによる亜鉛置換処理と、硫酸銅240g/l及び硫酸60g/lの溶液中に母材を常温で1分間浸漬する銅ストライク処理と、硫酸100ml/lによる酸洗とを順に行なうようにしたところにある。

第5図は母材がABS樹脂等のプラスチック或はセラミック等の非導電材である場合に適用される第4実施例を示す工程流れ図である。前記第1実施例との相違は、脱脂処理後、母材を硫酸400ml/l、三酸化クロム400g/lの溶液中に70℃で15分浸漬するエッチング処理と、二塩化鉛3g/l、二塩化すす30g/l、塩酸100~200ml/lの溶液中に常温で2分浸漬する触媒付与処理と、硫酸30ml/lの溶液中に浸漬する活性化処理とを順に実行し、且つ無電解メッキ液を、塩化ニッケル( $\text{NiCl}_2$ )15~30g/l、クエン酸ナトリウム50g/l、

還元剤としての次亜リン酸ナトリウム20g/l、塩化アンモニウム40g/lから調製して水素イオン濃度をPH8.3~9.3にすると共に、35~38℃のこの無電解メッキ液中に母材を約5分間浸漬するようにした点にある。

上記第2乃至第4の各実施例のようにしても、第1実施例と同様に、無電解メッキにより形成したリン濃度が7%以下のニッケル膜の表面を酸化して安定なニッケルのリン酸塩被膜を形成できるので、母材表面に耐蝕性、耐侯性及び耐摩耗性等の諸特性に優れた黒色被膜を形成することができる。

尚、上記各実施例では、母材表面に無電解メッキによりニッケル膜を形成するようにしたが、本発明はこれに限らず、無電解メッキ液中のニッケル塩に代えてコバルト塩を含ませて母材表面に7%以下のリン濃度のコバルト膜を形成することにより、前記各実施例と同様に諸特性に優れた黒色被膜を形成することができる。本法の特徴の一つは、イオウのアノード反応極作用を触媒作用とし

て利用し、リン酸塩被膜の形成を著しく迅速・容易にした点にあるが、酸化触媒としては、光沢剤に含まれるイオウを利用するに限らず、イオウを含まない光沢剤を使用する場合には無電解メッキ液中にイオウを含んだ化合物を含有させるようにしても良い。この場合イオウ濃度はppmオーダーが適当である。更には、酸化触媒としては、イオウに限らず、亜鉛、カドミウム、水銀、タリウム、すす、鉛、リン、ヒ素、アンチモン、ビスマス、セレン等であっても良い。

#### [発明の効果]

本発明は以上述べたように、酸化触媒を含有せる無電解メッキ液により母材に7%以下のリンを含むニッケル膜又はコバルト膜を形成し、この後、母材表面を酸化処理するようにしたところに特徴を有するものであって、この結果、ニッケル膜又はコバルト膜の表面を酸化により安定化すると同時に黒色化できるので、母材の種類を問わず且つ安価に、耐蝕性、耐摩耗性及び耐侯性等の諸特性に優れた黒色被膜を形成することができるという

著効を奏するものである。

#### 4 図面の簡単な説明

第1図及び第2図は本発明の第1実施例を示し、第1図は工程流れ図、第2図は母材表面の模式的断面図、第3図乃至第5図は本発明の第2乃至第4実施例を夫々示す工程流れ図である。

図面中、1は母材、2はニッケル膜、3はニッケルのリン酸塩被膜である。

出願人 株式会社東海理化電機製作所

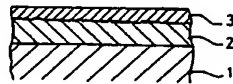
代理人 弁理士 佐 藤



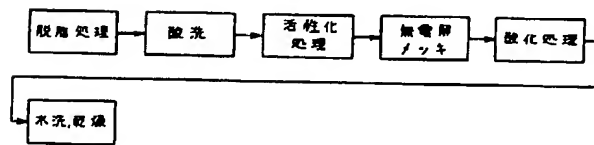
第 1 図



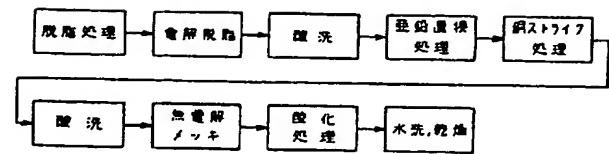
第 2 図



第 3 図



第 4 図



第 5 図

